

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-25451

(43)公開日 平成 5 年(1993) 2 月 2 日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 163/00	J F P	8416-4 J		
C 0 8 G 59/62	N J S	8416-4 J		
C 0 8 L 63/00	M J Y	8416-4 J		
C 0 9 J 171/12	J F W	9167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平3-203275	(71)出願人	000004385 エヌオーケー株式会社 東京都港区芝大門 1 丁目12番15号
(22)出願日	平成 3 年(1991) 7 月19日	(72)発明者	萩原 ▲祥▼司 神奈川県藤沢市辻堂新町 4 - 3 - 1 エヌ オーケー株式会社内
		(72)発明者	江口 力人 神奈川県藤沢市辻堂新町 4 - 3 - 1 エヌ オーケー株式会社内
		(74)代理人	弁理士 吉田 俊夫

(54)【発明の名称】 加硫接着剤配合物

(57)【要約】

【目的】 ノボラック型エポキシ樹脂、ノボラック型フェノール樹脂およびその硬化剤を含有する加硫接着剤配合物において、樹脂とフッ素ゴムとの接着に用いた場合、耐熱水性の点ですぐれた接着物を与えるものを提供する。

【構成】 ノボラック型エポキシ樹脂、ノボラック型フェノール樹脂、2-エチル-4-メチルイミダゾールおよびポリフェニレンオキサイド樹脂の有機溶媒溶液を、ポリフェニレンオキサイド/ポリアミドポリマーアロイ板上に塗布、乾燥、焼付け後、フッ素ゴムの未加硫ゴム配合物を接触させて加硫し、その後200℃で22時間熱処理する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ノボラック型エポキシ樹脂、ノボラック型フェノール樹脂、硬化触媒およびポリフェニレンオキサイド樹脂を含有してなる加硫接着剤配合物。

【請求項2】 ポリフェニレンオキサイド樹脂とフッ素ゴムとの接着に用いられる請求項1記載の加硫接着剤配合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、加硫接着剤配合物に関する。更に詳しくは、ポリフェニレンオキサイド樹脂とフッ素ゴムとの接着などに有効に用いられる加硫接着剤配合物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、各種樹脂とフッ素ゴムとの接着には、主として有機シラン系の接着剤が使用されているが、この接着剤を用いて接着した場合には、接着物の耐熱性と耐水性とに問題があり、更にフッ素ゴムの二次加硫温度が200℃以上の場合には、フッ素ゴムから発生したフッ化水素によって樹脂接着面での剥がれを発生することが多く、また熱水などの水環境下でも剥がれを発生させることが多い。

【0003】本発明者らは先に、ノボラック型エポキシ樹脂、ノボラック型フェノール樹脂およびその硬化剤を含有する加硫接着剤配合物を提案している(特開昭62-141082号公報)。この加硫接着剤配合物は、やはり有機シラン系接着剤が用いられていた金属とフッ素ゴムとの接着時にみられたフッ化水素による金属接着面での剥がれを有効に防止する効果を示しているので、この加硫接着剤配合物をそのまま樹脂とフッ素ゴムとの接着に用いようとしたが、耐熱性の点では問題は克服されたが、耐熱水性に劣る接着物しか得られなかった。

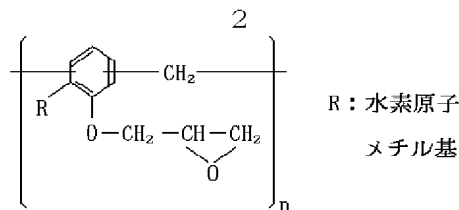
【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ノボラック型エポキシ樹脂、ノボラック型フェノール樹脂およびその硬化剤を含有する加硫接着剤配合物において、樹脂とフッ素ゴムとの接着に用いた場合、耐熱水性の点ですぐれた接着物を与えるものを提供することにある。

【0005】

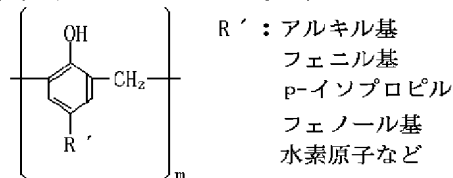
【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、上記加硫接着剤配合物中にポリフェニレンオキサイド樹脂を含有せしめることによって達成される。

【0006】各種樹脂との接着に有効な成分であるノボラック型エポキシ樹脂は、次のような一般式で表わされるものである。



【0007】ノボラック型エポキシ樹脂は、接着剤の耐熱性、耐薬品性、接着性を更に改善させるために用いられる成分であり、それはp-非置換フェノールから導かれたノボラック樹脂にエピクロロヒドリンによって代表されるエピハロヒドリンを反応させ、フェノール性水酸基をグリシジルエーテル化することによって製造される。

【0008】また、上記ノボラック型エポキシ樹脂の架橋成分であるノボラック型フェノール樹脂は、次のような一般式で表わされるものである。



【0009】このように、ノボラック型フェノール樹脂は、アルキル、フェニルまたはp-イソプロピルフェノール基などでp-位が置換されたまたは非置換のフェノールとホルムアルデヒドとを酸触媒下で反応させることにより、アルコール、ケトンなどの有機溶剤に可溶な松やに状物として得られ、これにアミン化合物あるいはリン化合物などの硬化剤を加えて加熱することによって、不溶不融のフェノール樹脂を形成する。本発明においては、融点が約100~150℃程度、分子量が約1000程度のものが用いられる。

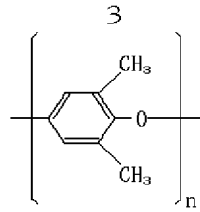
【0010】硬化触媒としては、次のようなものが用いられる。

イミダゾール化合物: 2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-ベンジルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2,4-ジアミノ-6-[2-メチルイミダゾリン-(1)]-エチル s-トリアジンなど

ルイス酸アミン錯体: BF₃・モノエチルアミン錯体、PF₅・モノエチルアミン錯体、臭化亜鉛・p-フェニレンジアミン錯体など

酸ヒドラジド: o-トリルビグアニド、フェニルビグアニド、ビグアニドNi塩など

【0011】また、ポリフェニレンオキサイド樹脂は、2,6-キシレノールを触媒の存在下で縮重合させることにより得られ、次のような一般式で表わされる樹脂である。



4

*品上に塗布し、室温で約30～60分間または約70～150℃で約0.5～5分間乾燥させた後、好ましくは約80～200℃で約0.5～10分間加熱して焼付け処理を行ない、その後金型内でフッ素ゴムの未加硫配合物をその上に置きあるいは注入するなどして樹脂成形品と接触させ、用いられたフッ素ゴムの加硫温度で加圧加硫することにより行われる。

【0015】このような加硫接着方法により接着される樹脂としては、特にポリフェニレンオキサイド樹脂またはそれとポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリブチレンテレフタレート、ポリテトラフルオロエチレン、ABSなどの各種樹脂とのポリマーアロイが好適に用いられ、これ以外には上記ポリマーアロイを形成する相手樹脂なども用いられる。これらの樹脂は、一般にシート状、フィルム状などの成形品として用いられる。

【0016】

【発明の効果】本発明に係る加硫接着剤配合物を用いて各種樹脂とフッ素ゴムとの加硫接着を行った場合、接着物は高温処理を行っても、また長時間熱水中に浸漬しても、樹脂接着面での剥がれを生じないという安定した効果を示している。

【0017】

【実施例】次に、実施例について本発明を説明する。

【0018】実施例

【0012】これらの各成分は、ノボラック型エポキシ樹脂100重量部に対して、ノボラック型フェノール樹脂が約20～100重量部、好ましくは約30～50重量部、硬化触媒が約0.25～10重量部、好ましくは約0.5～2重量部、またポリフェニレンオキサイド樹脂がノボラック型フェノール樹脂100重量部に対して約5～30重量部、好ましくは約10～20重量部の割合で用いられる。ポリフェニレンオキサイド樹脂の割合がこれより少ないと、耐熱水性に劣り、熱水中に浸漬したとき剥がれを生ずようになり、一方これより多い割合で用いると、フッ素ゴムとの接着性が低下するようになる。

【0013】以上の各成分を必須成分とする加硫接着剤配合物は、そのままあるいは有機溶媒溶液の形に調製して使用される。有機溶媒としては、これらの各配合成分を溶解し得るものであれば任意のものを使用し得る。また、この加硫接着剤配合物を長期間保存する必要がある場合には、硬化触媒は使用直前に配合されることが望ましい。

【0014】加硫接着は、加硫接着剤配合物を樹脂成形*

ノボラック型エポキシ樹脂	100重量部
(チバ・ガイギー製品ECN-1299)	
ノボラック型フェノール樹脂	40
(ビスフェノールAノボラック樹脂)	
2-エチル-4-メチルイミダゾール	1
ポリフェニレンオキサイド樹脂	15
メチルエチルケトン	800
トルエン	200

【0019】以上の各成分から調製された加硫接着剤配合物溶液を、エメリーペーパー(#100)で研磨し、アルコールで洗浄したポリフェニレンオキサイド/ポリアミドポリマーアロイ(旭化成製品ザイロンG020H)板上に塗布し、室温下で30分間風乾後、180℃で10分間焼付け処理を行った。

※40

フッ素ゴム(デュポン社製品バイトンE60C)	100重量部
Ca(OH) ₂	6
MgO	3
MTカーボンブラック	30

【0022】比較例1

実施例において、ポリフェニレンオキサイド樹脂を用いずに、また有機溶媒としてはメチルエチルケトン1000重量部のみを用いた。

【0023】比較例2

※【0020】この焼付け処理樹脂板上に、次の配合処方をも有するフッ素ゴムの未加硫配合物を接触させ、180℃で8分間の加硫を行い、加硫された接着物を200℃で2時間熱処理した。

【0021】

★実施例において、加硫接着剤配合物溶液の代わりに、有機シラン系接着剤(ロード・ファースト社製品ケムロック607)100重量部およびメタノール300重量部よりなる接着剤溶液が用いられた。

★50

【0024】以上の実施例および各比較例で得られた熱

5

6

処理接着物について、オートクレーブ中で100℃、500時間の熱水浸漬試験を行った後、JIS K-6301 90° 剥離試験法による剥離力およびゴム残り面積(ゴムと接着剤と *

*の間に剥がれのみられなかった面積)をそれぞれ測定し、次のような結果を得た。

【0025】

	浸漬前	浸漬後
実施例		
剥離力 (kg/cm)	11.4	10.2
ゴム残り面積 (%)	100	100
比較例 1		
剥離力 (kg/cm)	12.0	3.3
ゴム残り面積 (%)	100	30
比較例 2		
剥離力 (kg/cm)	4.5	1.0
ゴム残り面積 (%)	40	5

【手続補正書】

【提出日】平成3年9月20日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】このような加硫接着方法により接着される樹脂としては、特にポリフェニレンオキサイド樹脂ま

たはそれとポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリブチレンテレフタレート、ポリテトラフルオロエチレン、ABSなどの各種樹脂とのポリマーアロイが好適に用いられ、これ以外には上記ポリマーアロイを形成する相手樹脂なども用いられる。これらの樹脂は、一般にシート状、フィルム状などの成形品および射出成形品として用いられる。

DERWENT-ACC-NO: 1993-080623**DERWENT-WEEK:** 200102*COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: Vulcanising adhesive cpd. for
adhesion of resin and fluoro:
rubber contains novolak epoxy!
resin, novolak phenol! resin,
curing catalyst and polyphenylene
oxide

INVENTOR: EGUCHI R; HAGIWARA S**PATENT-ASSIGNEE:** NOK CORP[NIOD]**PRIORITY-DATA:** 1991JP-203275 (July 19, 1991)**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 05025451 A	February 2, 1993	JA
JP 3120481 B2	December 25, 2000	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL- DATE
JP 05025451A	N/A	1991JP- 203275	July 19, 1991
JP 3120481B2	Previous Publ	1991JP- 203275	July 19, 1991

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	C08G59/62 20060101
CIPS	C08G59/00 20060101
CIPS	C08L63/00 20060101
CIPS	C09J161/10 20060101
CIPS	C09J163/00 20060101
CIPS	C09J171/00 20060101
CIPS	C09J171/12 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05025451 A**BASIC-ABSTRACT:**

Adhesive cpd comprises novolak epoxy resin, novolak phenol resin, curing catalyst and polyphenylene oxide resin. The adhesive cpd is used for adhesion of polyphenylene oxide resin to fluororubber.

USE/ADVANTAGE - The adhesive cpd is used for adhesion of fluororubber to adherends of resin including polyphenylene oxide resin, polyamide, polyphenylene sulphide, polybutylene terephthalate, PTFE, ABS and the other polymer alloy, and these resins are used in the form of sheets, films and injection mouldings. When various resins are stuck to fluororubber by the use of the adhesive cpd, peeling between the resin adhesive interfaces does not arise even if the prods by adhesion are heat-treated at high temp or

dipped in hot water for a long time.

In an example, adhesive soln comprising 100 wt. pts. 'ECN-1299' (RTM: novolak epoxy resin), 40 wt. pts. Bisphenol A novolak resin (novolak phenol resin), 1 wt. pts. 2-ethyl-4-methyl-imidazole, 15 wt. pts. polyphenylene oxide resin, 800 wt. pts. methyl ethyl ketone and 200 wt. pts. toluene was applied to Zaylon(sic) GO2OH (RTM: polymer alloy) plates of polyphenylene oxide/polyamide polymer alloy washed with alcohol, and then, after air-drying at room temp for 30 min., the plates were baked at 180degC for 10 in. The unvalcanized rubber compound comprising 100 wt. pts. Viton E60C (RTM: fluororubber), 6 wt. pts. Ca hydroxide 3 wt. pts. Mg oxide and 30 wt. pts. MT C black was contacted with the baked resin plates, and was vulcanised at 180degC for 8 in., and the vulcanised prod was heat-treated at 200degC for 22 U

TITLE-TERMS: VULCANISATION ADHESIVE COMPOUND
RESIN FLURO RUBBER CONTAIN NOVOLAK
POLYEPOXIDE POLYPHENOL CURE CATALYST
POLYPHENYLENE OXIDE

DERWENT-CLASS: A28 A35 A81 G03

CPI-CODES: A05-A01E3; A05-C01B; A05-H07; A08-D01;
A11-C01D; A12-A05; G03-B02E; G03-
B02E1; G03-B02E2;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY- ; 0437U ; 1502U ;
NUMBERS: 1510U ; 5085U ; 5205U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0004 0009 0016 0034 0035 0036
0057 0060 0210 0224 0226 0229
0231 0307 0377 0947 1096 1277
1279 1280 1323 1355 1373 1403
1462 1920 2002 2020 2198 2210
2299 2302 2318 2321 2413 2488
2493 2507 2513 2522 2545 2669
2726 3003 3161 3179 3184 3252

Multipunch Codes: 02& 03- 032 034 038 04- 05- 055
056 06- 062 064 072 074 076 087
117 122 13- 140 143 144 147 148
15- 151 155 156 163 166 169 170
173 18& 18- 213 214 220 221 225
226 231 240 273 28& 299 305 307
311 316 331 332 335 336 341 359
364 365 398 400 428 435 44& 443
446 473 476 477 502 504 54& 546
597 600 681 688

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1993-036089